

포트-랜드 시멘트 크링카 融液의 粘性

— Viscosity of the Liquid Phase of Portland Cement Clinker —

崔 相 紇

(漢陽大學校 工科大學 助教授)

1. 序 言

포트-랜드 시멘트 크링카 燒成에서 融液相의 粘性은 크링카鑛物 生成機構 및 速度에 큰 영향을 주며 또 燒成爐에 미치는 영향도 적지 않다. 融液을 隨伴하는 團體反應에서 融液의 粘性은 基礎的 문제를 理解하는데 必要한 因子이다.

高溫에서의 溶融體의 粘度測定은 約 50餘年前부터 行하여 졌으나 研究가 高溫에서 行하여 지며 均一溫度를 維持하는 것이 必要하고 또 粘度가 넓은 範圍에 걸쳐있는等 難點으로 이에 관한 研究는 그리 많지 않고 比較的 近年에 이르러서야 詳細히 檢討되었고, 시멘트 크링카 融液에 대하여 測定된것도 最近의 일이다.

本稿에서는 溶融體의 粘性에 對하여 考察하고 시멘트 크링카 融液의 粘性의 溫度依存性, 添加成分의 影響等を 檢討하겠다.

2. 融液의 粘性

2-1, 粘性和 構造

融液의 粘性은 化學反應의 速度, 結晶成長速度, 溶解速度 등에 영향을 미치며 融液의 組成 構造와도 密接한 關係가 있다. 珪酸鹽의 主된 構造는 第1圖와 같이 $(SiO_4)^{4-}$ 四面體로, Si^{4+} 의 이온 半徑은 0.39\AA 程度이고 O^{2-} 의 이온 半徑은

1.32\AA 이므로 SiO_2 의 構造는 O를 四頂點으로 하는 正四面體의 中心에 Si가 있는 構造를 가진다. 이 Si-O 結合은 이온結合과 共有結合의 共鳴으로 강한 結合力을 가지고 있으므로 $(SiO_4)^{4-}$ 이온은 安定하다. 이 結果로 SiO_2 는 溶解해도 容易하게 그 構造를 破壞하지 않고 또 粘性이 크다. O^{2-} 에 對한 SiO_2 의 比率이 많아지면 $(SiO_4)^{4-}$ 正四面體는 서로 頂點을 共有하고 Si-O-Si 結合을 하고 複雜한 錯이온을 形成한다,

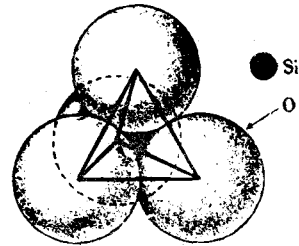


Fig.1 silicate tetrahedral unit

(第2圖參照) 그러나 여기에 鹽基性 酸化物이 加해져 金屬珪酸鹽을 形成하면 SiO_4 相互間的 結合을 끊으므로 粘性은 적어진다.

한편 CaO는 이온結合으로 融點은 높으나 融液中에서는 簡單하게 이온으로되어 粘性은 적다.

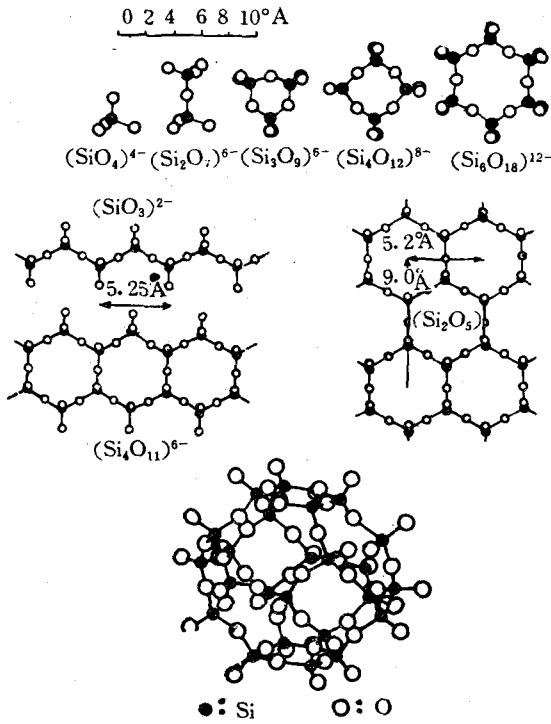


Fig2 Some silicate structures

2-2 粘性의 溫度依存

融液의 粘性에 對하여 다음 關係式이 있다.

$$\eta = Ae^{-E_\eta/RT}$$

여기서 η = 粘性係數

A = 比例定數

E_η = 活性化에너지

粘性의 活性化에너지는 融液의 構造와 密接한 關係를 갖는다. 一定組成의 融液에너지는 一般的으로 어떤 過度範圍內에서는 構造의 變化가 없으므로 活性化에너지는 一定하고 $\log \eta$ 와 $1/T$ 는 直線關係가 있다. 또 이 直線의 傾射에서 活性化에너지를 求할수 있다.

한편 組成變化에 依한 活性化에너지의 變化, 또는 溫度의 變化에 依한 活性化에너지의 變化에서 融液의 構造의 變化를 推定할 수 있다.

또 錯이온을 形成하는경우 溫度가 低下하면 錯이온은 더 큰 錯이온을 形成하여 粘性은 현저히 커진다.

3. 포-트란드 시멘트 크링카 融液의 粘度¹⁾

3-1 出發物質

出發物質은 前報²⁾에서와 같이 純藥과 純藥으로 合成한 $2CaO \cdot SiO_2$, 크링카그라스相 및 $3CaO \cdot SiO_2$ 를 使用하였다. $3CaO \cdot SiO_2$ 의 合成은

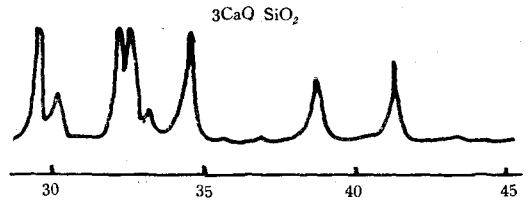


Fig3 X-ray diffraction pattern of $3CaO \cdot SiO_2$

$CaCO_3$ 와 SiO_2 를 $3CaO \cdot SiO_2$ 의 組成으로 調合하고 充分히 濕式混合한後, 白金접시에 케이크狀으로 넣어 건조하고 $1500^\circ C$ 에서 5時間 燒成, 粉碎, 再混合, 再燒成을 4回 反復하였다. 第5圖는 合成한 $3CaO \cdot SiO_2$ 의 X線回折圖이다.

3-2 粘度測定法

溶融體의 粘度測定法으로서는 回轉圓筒法과 白金球引上法이 많이 알려져 있었는데, 여기서는

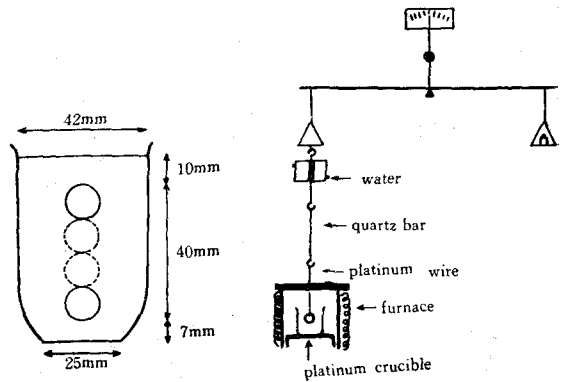


Fig.4 Apparatus for measuring the viscosity

後者の 方法에 依한 天秤型 高溫粘度測定裝置를 使用하였다.³⁾ (第 4 圖參照)

本法은 融液中에 있어서 球體의 運動에 關한 Stockes의 法則을 利用한것으로, 몇몇 補正式도 提示되어 있다.⁴⁾ 本裝置에서 粘度는 다음式으로 求해진다.

$$\eta = k\omega t$$

여기서 k = 裝置定數

ω = 加한荷重

t = 球가 單位距離를 上昇하는데 必要한 時間

裝置定數는 그리스세린을 使用하여 決定하고 t 의 값은 브렌크 테스트에 依하여 補正하였다.

3-3 溫度的 影響

크링카 그라스相의 融溶에 對하여 50°C 間격

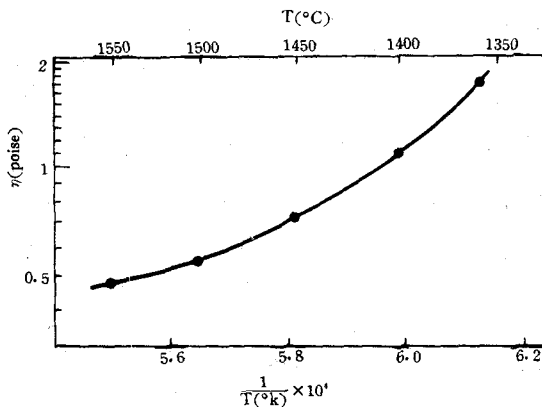


Fig.5 Temperature dependence of the viscosity of the melt

으로 1350°C~1550°C 까지 測定하였다. 第 5 圖은 溫度依存性을 보이는데 넓은 範圍에서는 $\log \eta$ 와 $1/T$ 사이에는 直線關係가 成立되지 않는다. 이와 같은 現象은 Sychev, Zozulya, Shtefan 및 Ivantsova 에 依하여 $\text{CaO}-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2-5\text{CaO}-3\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 共融混合物에 대하여도 報告되었다.⁵⁾

$\log \eta$ 와 $1/T$ 의 關係에서 좁은 溫度範圍에서 直線으로보고 活性化에너지를 求하여 第 6 圖에 圖示하였다. 이와 같이 溫度變化에 依한活性化에너지의 變化는 融液中에 結合의 弱化, 破壞 등 構造上的 變化가 있는것으로 생각된다.

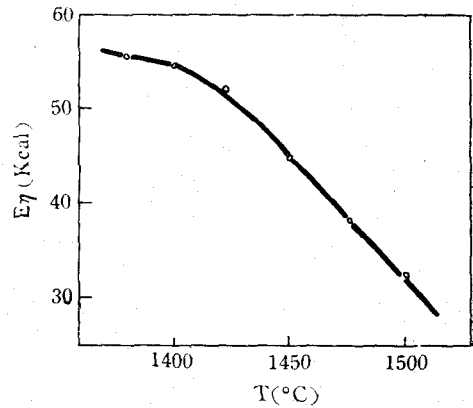


Fig.6 Activation energy for viscous flow

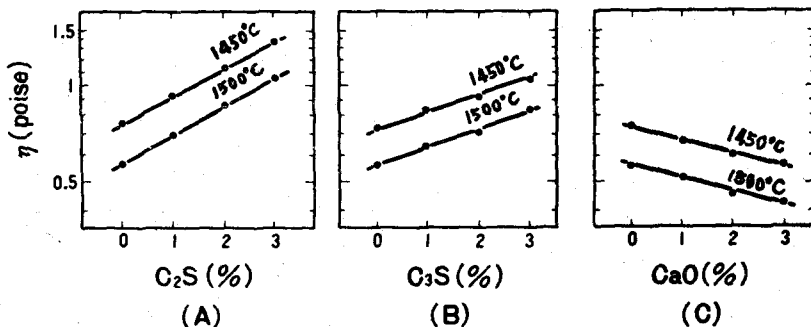


Fig.7 Viscosity isotherms

3-4 添加成分의 影響

크링카 그라스相에 그成分鑛物인 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 및 CaO 를 少量씩 添加 溶解시켰을 때의 粘度의 變化를 第7圖에 圖示하였다. (A) 는 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 를 (B)는 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 를 (C)는 CaO 를 添加溶解한 경우이다. $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 및 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 를 添加한 경우 添加量이 增加함에 따라 粘度도 增大하고 그 傾向은 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 가 크고, CaO 添加의 경우는 添加量의 增加에 따라 粘度는 低下하였다. 크링카 그라스融液에서 $\text{SiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ 의 增加는 粘度를 增大시키고

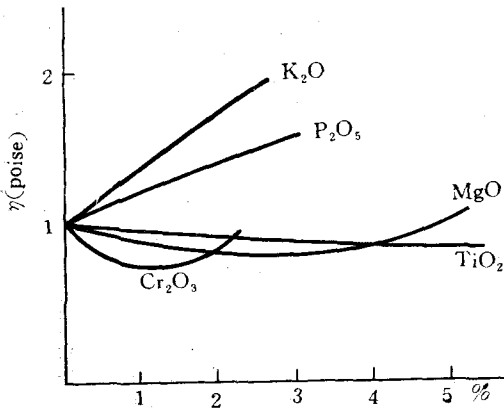


Fig.8 Viscosity isotherms

[at 1420°C
22.7 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 16.5 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6.0 \text{SiO}_2 \cdot 54.8 \text{CaO}$]

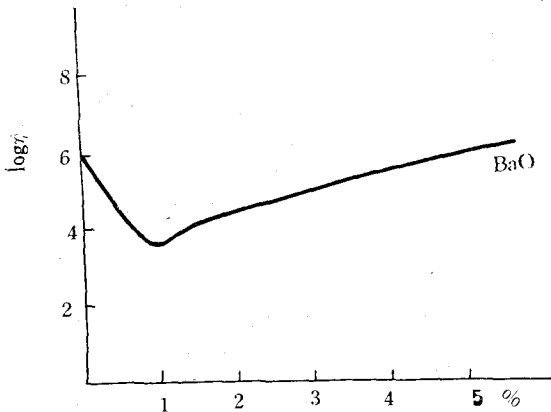


Fig 9 Viscosity isotherms

[at 1450°C]

있는데 같은 傾向을 Vysotskii, Butt 및 Timash-ev⁶⁾, Budnikov, Entin 및 Belov⁷⁾도 報告하고 있다. $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ 의 增加는 粘度를 低下시킨다.

한편 Cr_2O_3 , TiO_2 , MgO 는 少量添加로 粘度는 減少하고, P_2O_5 Alkali 는 粘度를 增大시키는데⁵⁾ P_2O_5 보다는 Cr_2O_3 가 粘度에 미치는 影響이 크다.⁸⁾ BaO 는 1% 添加로 粘度는 減少하고 그 以上 添加하면 增大한다.⁹⁾

4. 融液中에서의 擴散¹⁰⁾

多成分系의 擴散理論에 對하여서는 Cooper¹¹⁾ Oishi¹²⁾ 등에 依하여 詳細히 研究되었고, 또 King 및 Koros¹³⁾에 依한 液相 Silicate에서의 擴散, Williams¹⁴⁾에 依한 그라스에서의 擴散에 關한 檢討가 있다.

融液中에서의 擴散係數의 測定은 放射線同位元素의 利用¹⁵⁾ 電氣化學的方法¹⁶⁾ 粘性에서 求하는 方法¹⁷⁾ 등이 報告되어 있다.

融液을 隨伴하는 경우 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 의 生成反應에서 融液內에서의 擴散이 律段階階라 생각되므로 크링카融液의 粘度로부터 擴散係數를 求하여 他的 結果와 比較했다. 擴散係數와 粘度와의 關係는 Einstein 의式 및 Eyring 의式 등이 있는데 여기서는 前者의 關係로부터 求하였다. (Silicate에 對하여 이 關係의 適用에는 問題點이 存在하나^{13,17a)} 여기서는 그 order 의 比較程度의 目的으로 利用하였다.

$$D\eta = \frac{RT}{6\pi\eta\gamma N}$$

여기서 $D\eta$ = 擴散係數
 γ = 擴散種의 半徑
 N = 아보가드로 數

計算에 있어서 γ 는 king¹³⁾의 結果를 參照하여 0.76Å 라 했다.

第10圖는 여러方法에 依한 結果를 比較 圖示한 것이다. 그 方法 條件은 다음과 같다.

測定者	測定方法	融液	備考
Towers ¹⁵⁾ chipman	放射線同位元素 (T)	20Al ₂ O ₃ ·40CaO·40SiO ₂	
Mycsin ¹⁶⁾ Esin	電氣化學 (E)	20Al ₂ O ₃ ·40CaO·40SiO ₂	
筆者等 ¹⁾	反應速度式 (K)	23Al ₂ O ₃ ·16Fe ₂ O ₃ ·55CaO·6SiO ₂	融液 30%
筆者等 ¹⁰⁾	粘度 (V)	23Al ₂ O ₃ ·16Fe ₂ O ₃ ·55CaO·6SiO ₂	

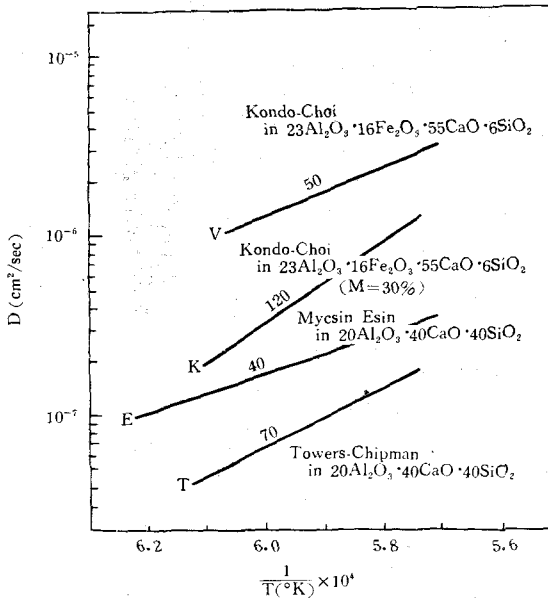


Fig.10 Diffusion Coefficient of Silicon in melt

얻어진 결과들은 大體로 order 는 一致하고 있다. 勿論 融液도 다르고, 粘度로 부터 求한 경우 擴散種의 問題가 있고, 速度式으로 부터 求한 경우 限定된 融液量 및 擴散經路의 tortuosity 등을 考慮하면 豫期되는 範圍內이다.

擴散의 活性化에너지에 對해서는 慎重히 檢討할 問題이나, 電導度, 粘性, 自己擴散 溶解 또는 反應에서 얻어진 값은 그順으로 增大하는 傾向이 보인다.

$$E_c < E_\eta < E_d$$

여기서 E_c = Activation energy for conduction

E_η = Activation energy for viscosity

E_d = Activation energy for diffusion

反應에서 얻어진 값이 큰 理由의 하나는 溫度 上昇과 함께 融液의 組成과 量에 依한것으로도 생각되며 今後 詳細한 研究가 必要하다.

5. 融液의 粘性和 크링카의 收縮¹⁸⁾

크링카 燒結時 그 收縮率과 그 溫度에서의 크링카 融液의 粘性和의 關係를 第11圖에 圖示하였다. 이것은 融液 30%일때 溫度에서 30分間 加熱한 경우의 例이다. $\Delta L/L$ 와 $\log \eta$ 사이에는 直線關係가 보인다.

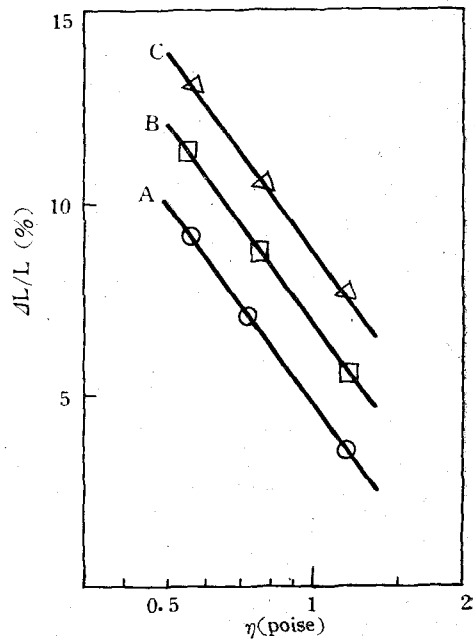


Fig.11 Shrinkage vs. viscosity of the phase liquid

6. 結 語

포-트란드 시멘트 크링카生成反應에 있어서 중요한 因子의 하나인 크링카融液의 粘性에 對하여 考察하였다.

1. $\log \eta$ 와 $1/T$ 의 關係는 넓은 溫度範圍에서는 直線關係는 成立하지 않으며, 이는 融液의 構造上의 變化에 依한 것으로 보인다.

2. 粘度는 $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ 의 증가로 增大되고 $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ 의 增加로 減少한다. 한편 Cr_2O_3 , FeO , MgO 의 少量添加는 粘度를 減少시키고 P_2O_5 , Alkali는 粘度를 增大시킨다.

3. 融液의 粘性 및 其他方法으로 求한 擴散係數는 近似的으로 잘 一致한다.

文 獻

1. R. kondo, S. Choi; 5th Int. Symp. Chem. Cement, Tokyo, (1968)
2. 崔相紘; 시멘트 No. 31, 29, (1969)
3. 澤井郁太郎, 功刀雅長, 山手有; 材料試驗, 8, 615, (1959)
4. 例를 들면
 - (a) R. Ladenburg; Ann. Physik, 23, 447, (1907)
 - (b) W. Müllensiefen, K. Endell; Glastechn. Ber., 11, 161, (1933)
5. M.M. Sychev, P.B. Zozulya, M. Shtefan, S.M. Ivantsova; Tsement, 32, (4), 5, (1966)
6. D.A. Vysotskii, Yu.M. Butt, V.V. Timashev. CA, 63, 1573h, 1964
7. P.P. Budnikov, Z.B. Entin, A.P. Belob; Dokl. Akad. Nauk, 176, 645 (1967)
8. N.S. Panina, Yu. Butt, V.V. Timashev, CA, 69, 6965y, (1968)
9. I.I. Cholin, J.S. Malinin, S.B. Entin; Silikattech., 12 340, (1961)
10. 崔相紘, 近藤連一; 投稿中(白窯協誌)
11. A.R. Cooper; Phys. Chem. Glass, 6, 55 (1965)
12. Y. Oishi; J. Chem. Phys., 43, 1611, (1965)
13. T.B. King, P.J. Koros; Kinetics of High-Temperature Process, edited by W.D. Kingery, Tech. Press. MIT, New York, (1959)
14. E.L. Williams; Glass Ind., 43, 113, (1962)
15. 例를 들면
 - H. Tower, J. Chipman; J. Met. 9, 769, (1957)
16. 例를 들면
 - B.I. Mycsin, O.A. Esin; Dokl Akad Nauk, 136, 388, (1961)
17. 例를 들면
 - (a) F.H. Ree, T. Ree, H. Eyring; Ind. Eng. Chem., 50, 1036 (1958)
 - (b) A.V. Grosse, Rev. Int. Hautes Temper et Refract., 4, 171, (1967)
18. 近藤連一, 崔相紘; 粉體およびセラミックスの基礎科學シンポジウム, 京都, (1968)